

PAT-NO: JP02001107101A
DOCUMENT- JP 2001107101 A
IDENTIFIER:
TITLE: HIGH DISPERSIBILITY SPHERICAL SILVER
POWDER AND ITS PRODUCING METHOD

PUBN-DATE: April 17, 2001

INVENTOR-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
SASAKI, TAKUYA	N/A
HAYASHI, HISAO	N/A

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
MITSUI MINING & SMELTING CO LTD	N/A

APPL-NO: JP11289276
APPL-DATE: October 12, 1999

INT-CL (IPC): B22F001/00 , B22F009/24

ABSTRACT:

PROBLEM TO BE SOLVED: To produce high dispersibility spherical silver powder optimum for production of conductive paste capable of forming

the electrode and circuits of chip parts, PDP, or the like, with remarkable fining, high density, high precision and high reliability.

SOLUTION: In this high dispersibility spherical silver powder, when the tap density (g/cc) of silver powder is defined as TD, and the BET specific surface area (m²/g) is defined as BET, the tap density and BET specific surface area lie in correlation satisfying the inequality of $TD \geq 4.5 - (BET \times 0.5)$, and as to this producing method, (a) an aqueous solution of an ammonia-silver complex obtained by mixing an aqueous solution of silver nitrate and ammonia water and (b) an aqueous solution of a reducing agent containing hydroquinone, potassium sulfate and gelatin at request are mixed at $\leq 25^{\circ}\text{C}$ within 20 sec, and the mixture is thereafter stirred to reduce and precipitate silver grains, and as for their concentration after the mixing, per L of the total content of the solvent, that of silver is controlled to 10 to 40 g, hydroquinone to 7 to 15 g, potassium sulfate to ≤ 45 g, and gelatin to ≤ 4 g.

COPYRIGHT: (C)2001,JPO

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2001-107101

(P2001-107101A)

(43)公開日 平成13年4月17日(2001.4.17)

(51)Int.Cl.⁷

識別記号

F I

テ-マ-コ-ト*(参考)

B 2 2 F 1/00

B 2 2 F 1/00

K 4 K 0 1 7

9/24

9/24

E 4 K 0 1 8

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 7 頁)

(21)出願番号

特願平11-289276

(22)出願日

平成11年10月12日(1999.10.12)

(71)出願人 000006183

三井金属鉱業株式会社

東京都品川区大崎1丁目11番1号

(72)発明者 佐々木 卓也

山口県下関市彦島迫町6-6-16

(72)発明者 林 尚男

山口県下関市彦島迫町5-4-8

(74)代理人 100080159

弁理士 渡辺 望稔 (外1名)

Fターム(参考) 4K017 AA03 BA02 CA01 DA01 EJ01

FB03 FB07

4K018 BA01 BB03 BB04 BD04

(54)【発明の名称】 高分散性球状銀粉末及びその製造方法

(57)【要約】

【課題】チップ部品、PDP等の電極や回路を、大幅のファイン化、高密度、高精度、高信頼性で形成することのできる導電ペーストの製造に最適な高分散性球状銀粉末を提供すること。

【解決手段】銀粉末のタップ密度(g/cc)をTDとし、BET比表面積(m²/g)をBETとした時に、タップ密度及びBET比表面積が、不等式 $TD \geq 4.5 - (BET \times 0.5)$ を満足する相関関係にある高分散性球状銀粉末、並びに (a)硝酸銀水溶液とアンモニア水とを混合して得たアンミン銀錯体水溶液と、(b)ヒドロキノン、亜硫酸カリウム及び所望によりゼラチンを含有する還元剤水溶液とを、25℃以下の温度で、20秒間以内に混合し、その後攪拌して銀粒子を還元析出させること、その混合後の濃度を合計溶媒量1リットル当たり銀10～40g、ヒドロキノン7～15g、亜硫酸カリウム45g以下、ゼラチン4g以下にする、製造方法。

【特許請求の範囲】

【請求項1】銀粉末のタップ密度（ g/cc ）をTDとし、BET比表面積（ m^2/g ）をBETとした時に、タップ密度及びBET比表面積が、不等式 $\text{TD} \geq 4.5 - (\text{BET} \times 0.5)$ を満足する相関関係にあることを特徴とする高分散性球状銀粉末。

【請求項2】BET比表面積が $0.25 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上であることを特徴とする請求項1記載の高分散性球状銀粉末。

【請求項3】銀粉末の粒度分布で粒径の小さい方からの累積値が10%、50%及び90%となる位置の銀粉末の粒径をそれぞれ D_{10} 、 D_{50} 、 D_{90} とした時に、それら粒径が、不等式

$$(D_{90} - D_{10}) / D_{50} \leq 1.5$$

を満足する相関関係にあることを特徴とする請求項1又は2記載の高分散性球状銀粉末。

【請求項4】(a) 硝酸銀水溶液とアンモニア水とを、銀1モル当たり NH_3 2～6モルとなる量比で混合して得たアンミン銀錯体水溶液と、

(b) ヒドロキノン及び亜硫酸のアルカリ金属塩を含有する還元剤水溶液とを、 25°C 以下の温度で、20秒間以内に混合し、その後攪拌して銀粒子を還元析出させること、

硝酸銀水溶液中の銀濃度、還元剤水溶液中のヒドロキノン濃度及び亜硫酸のアルカリ金属塩濃度、並びにアンミン銀錯体水溶液と還元剤水溶液との混合量比は、混合後の合計溶媒量1リットル当たり銀10～40g、ヒドロキノン5～15g、亜硫酸のアルカリ金属塩45g以下に相当する濃度、混合量比であることを特徴とする高分散性球状銀粉末の製造方法。

【請求項5】(a) 硝酸銀水溶液と、銀1モル当たり NH_3 2～6モルとなる量のアンモニア水とを混合して得たアンミン銀錯体水溶液と、

(b) ヒドロキノン、亜硫酸のアルカリ金属塩及びゼラチンを含有する還元剤水溶液とを、 25°C 以下の温度で、20秒間以内に混合し、その後攪拌して銀粒子を還元析出させること、

硝酸銀水溶液中の銀濃度、還元剤水溶液中のヒドロキノン濃度、亜硫酸のアルカリ金属塩濃度及びゼラチン濃度、並びにアンミン銀錯体水溶液と還元剤水溶液との混合量比は、混合後の合計溶媒量1リットル当たり銀10～40g、ヒドロキノン7～15g、亜硫酸のアルカリ金属塩45g以下、ゼラチン4g以下に相当する濃度、混合量比であることを特徴とする高分散性球状銀粉末の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は高分散性球状銀粉末及びその製造方法に関し、より詳しくは、チップ部品、

プラズマディスプレイパネル（以下、PDPと記載する）等の電極や回路を、大幅のファイン化、高密度、高精度、高信頼性で形成することのできる導電ペースト、特に微細な配線又は薄層で平滑な塗膜等を高密度、高精度、高信頼性で形成することのできる導電ペーストの製造に最適な高分散性球状銀粉末及びその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、電子部品等の電極や回路の形成においては、導電ペーストを印刷した後に焼成又はキュアリングにより硬化させるプロセスが主流となっており、また近年の電子機器の高機能化により電子デバイスの小型高密度化が求められ、配線、電極のファイン化の要請によりペースト材料である銀粉末についてもより微細で高分散性を有するものが求められている。

【0003】従来、電子材料用途に用いる銀粉末は工業的には主に各種の湿式法により製造されてきており、それらの銀粉末の多くは凝集が強かった。従って解凝集させるためにペースト化時に大きな剪断作用をかけて分散させるのが一般的であった。しかしながら、そのようにしてペースト化しても、分散しきれない凝集粒子又は異常に大きな粗大1次粒子が存在しているので、微細な配線あるいは非常に薄い電極層を印刷したくても限界があった。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】それらの問題を解決するために、従来、ペースト化前にあらかじめ粉砕、分級等の処理も行われてきたが、そのような処理に起因する歩留りの低下や加工費の増加がコストアップの原因となる上に、そのような処理を行っても分散性に影響を与える粒子の形状や表面平滑性の改善は不可能であり、品質的にも抜本的な対策にはなりえなかった。

【0005】それで、チップ部品、PDP等の電極や回路を、大幅のファイン化、高密度、高精度、高信頼性で形成することのできる導電ペーストの製造に最適な高分散性球状銀粉末の開発が囑望されていた。本発明は、そのような高分散性球状銀粉末を提供すること、並びにコストがかさむ後処理等を必要とせず、簡単な工程で製造できる高分散性球状銀粉末の製造方法を提供することを課題としている。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者らは上記の課題を解決するために種々の製造方法で種々の銀粉末を製造し、それらの銀粉末を用いて種々の導電ペーストを製造し、それらの導電ペーストを用いてチップ部品、PDP等の微細な配線又は薄層で平滑な塗膜の形成を試みた。その結果、銀粉末のタップ密度とBET比表面積との間に特定の相関関係がある球状銀粉末は高分散性であり、そのような銀粉末を用いて製造した導電ペーストを用いて電極や回路を形成すると、電極や回路のエッジ部のキ

レが良く（エッジ部がシャープであり）、高精度、高密度の回路の形成が可能であることを見出し、また、そのような銀粉末は、硝酸銀水溶液とアンモニア水とを銀と NH_3 とのモル比が特定の範囲内になる量比で混合して得たアンミン銀錯体水溶液と、特定組成、特定濃度の還元剤水溶液とを特定の量比で用い、低温で短時間で混合し、その後攪拌して銀粒子を還元析出させることにより得られることを見出し、本発明を完成した。

【0007】即ち、本発明の高分散性球状銀粉末は、銀粉末のタップ密度（ g/cc ）を TD とし、 BET 比表面積（ m^2/g ）を BET とした時に、タップ密度及び BET 比表面積が、不等式

$$\text{TD} \geq 4.5 - (\text{BET} \times 0.5)$$

を満足する相関関係にあることを特徴とする。

【0008】また、本発明の高分散性球状銀粉末の製造方法は、（a）硝酸銀水溶液とアンモニア水とを、銀1モル当たり NH_3 2～6モルとなる量比で混合して得たアンミン銀錯体水溶液と、（b）ヒドロキノン及び亜硫酸のアルカリ金属塩を含有する還元剤水溶液とを、25℃以下の温度で、20秒間以内に混合し、その後攪拌して銀粒子を還元析出させること、硝酸銀水溶液中の銀濃度、還元剤水溶液中のヒドロキノン濃度及び亜硫酸のアルカリ金属塩濃度、並びにアンミン銀錯体水溶液と還元剤水溶液との混合量比は、混合後の合計溶媒量1リットル当たり銀10～40g、ヒドロキノン5～15g、亜硫酸のアルカリ金属塩45g以下に相当する濃度、混合量比であることを特徴とする。

【0009】

【発明の実施の形態】本発明の高分散性球状銀粉末は、銀粉末のタップ密度（ g/cc ）を TD とし、 BET 比表面積（ m^2/g ）を BET とした時に、タップ密度及び BET 比表面積が、不等式

$$\text{TD} \geq 4.5 - (\text{BET} \times 0.5)$$

を満足する相関関係にあるものであり、このような銀粉末は導電ペースト調製時の分散が容易であり、このような銀粉末を用いて製造した導電ペーストを用いて電極や回路を形成すると、電極や回路のエッジ部のキレが良く（エッジ部がシャープであり）、高精度、高密度の回路の形成が可能であり、また薄層で平滑な塗膜を形成することができる。

【0010】銀粉末のタップ密度及び BET 比表面積が、不等式

$$\text{TD} \geq 4.5 - (\text{BET} \times 0.5)$$

を満足しない銀粉末はペースト調製時の分散が困難であり、また塗膜も薄膜化、平滑化ができない。

【0011】本発明の高分散性球状銀粉末においては、上記の不等式を満足し、且つ BET 比表面積が $0.25 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上である（微小球である）ことが好ましい。このような銀粉末は導電ペースト調製時の分散が容易であり、このような銀粉末を用いて製造した導電ペースト

を用いて電極や回路を形成すると、電極や回路のエッジ部のキレが一層良くなり（エッジ部が一層シャープになり）、高精度、高密度の回路の形成が容易になり、また薄層で平滑な塗膜の形成が容易になる。

【0012】また、本発明の高分散性球状銀粉末においては、銀粉末の粒度分布で粒径の小さい方からの累積値が10%、50%及び90%となる位置の銀粉末の粒径をそれぞれ D_{10} 、 D_{50} 、 D_{90} とした時に、それら粒径が、不等式

$$(\text{D}_{90} - \text{D}_{10}) / \text{D}_{50} \leq 1.5$$

を満足する相関関係にあること、即ち粒度分布の幅が狭い（シャープである）ことが好ましい。銀粉末の粒度分布が上記の不等式を満足することは粗大粒子や凝集塊が存在しないことを意味し、このような銀粉末は導電ペースト調製時の分散が容易であり、このような銀粉末を用いて製造した導電ペーストを用いて電極や回路を形成すると、電極や回路のエッジ部のキレが一層良くなり（エッジ部が一層シャープになり）、高精度、高密度の回路の形成が容易になり、また薄層で平滑な塗膜の形成が容易になる。

【0013】本発明の高分散性球状銀粉末は高分散性、良好な光透過性を有するので、PDP用途等では近年主流となりつつある感光性樹脂ペーストの調製に本発明の高分散性球状銀粉末を用いると、感光時の光透過性が従来の銀粉末を用いた感光性樹脂ペーストに比べて格段に向上し、大幅なファイン化、より微細で精度の高い配線パターン形成の実現などによりチップ部品の小型高機能化、PDPの画質、信頼性アップに貢献することができる。

【0014】本発明の高分散性球状銀粉末の製造方法においては、アンミン銀錯体水溶液と還元剤水溶液とを、25℃以下の温度で、20秒間以内に混合し、その後攪拌して銀粒子を還元析出させる。本発明の製造方法においては、硝酸銀水溶液とアンモニア水とを、銀1モル当たり NH_3 2～6モルとなる量比で混合して得たアンミン銀錯体水溶液を用いる。この硝酸銀水溶液とアンモニア水との混合の際に反応熱によりアンモニアガスが揮発してアルカリ濃度が低下することがないように反応系を冷却しながら混合する。また、用いるアンモニア水の濃度は特には問題ではなく、系に添加される NH_3 純分を銀1モル当たり2～6モルとなるように管理すればよい。

【0015】アンミン銀錯体水溶液中のアンミン銀錯体濃度、従ってその調製に用いる硝酸銀水溶液中の銀濃度はそれらの水溶液中の濃度としては特には重要ではないが、本発明の高分散性球状銀粉末を得るためには、特に粒径及び分散性を制御するためには、アンミン銀錯体水溶液と還元剤水溶液とを混合した時の合計溶媒量を基準にして計算した濃度は重要であり、混合後の合計溶媒量1リットル当たり銀10～40gとなるようにする必要

がある。それで、アンミン銀錯体水溶液中のアンミン銀錯体濃度、従ってその調製に用いる硝酸銀水溶液中の銀濃度に応じて還元剤水溶液との混合量比を調整する必要がある。

【0016】また、本発明の製造方法においては、ヒドロキノン及び亜硫酸のアルカリ金属塩を含有する還元剤水溶液を用いる。還元剤水溶液中のヒドロキノン濃度及び亜硫酸のアルカリ金属塩濃度は還元剤水溶液中の濃度としては特には重要ではないが、本発明の高分散性球状銀粉末を得るためには、銀濃度と相関して、アンミン銀錯体水溶液と還元剤水溶液とを混合した時の合計溶媒量を基準にして計算した濃度は重要であり、混合後の合計溶媒量1リットル当たりヒドロキノン5～15g、亜硫酸のアルカリ金属塩45g以下となるようにする必要がある。それで、還元剤水溶液中のヒドロキノン濃度及び亜硫酸のアルカリ金属塩濃度に応じてアンミン銀錯体水溶液との混合量比を調整する必要がある。本発明で用いる亜硫酸のアルカリ金属塩としては亜硫酸カリウム、亜硫酸ナトリウム等を挙げることができ、亜硫酸カリウムが特に好ましい。しかし、亜硫酸のアルカリ金属塩の代りに亜硫酸アンモニウムを用いた場合には本発明で目的としている銀粉末は得られない。

【0017】更に、本発明の製造方法においては、製造される銀粉末の平均粒径が2 μ mよりも大きい場合には、還元剤水溶液中にゼラチンを添加することが好ましい。還元剤水溶液中のゼラチンの濃度は還元剤水溶液中の濃度としては特には重要ではないが、アンミン銀錯体水溶液と還元剤水溶液とを混合した時の合計溶媒量を基準にして計算した濃度は重要であり、混合後の合計溶媒量1リットル当たりゼラチン4g以下となるようにすることが好ましい。

【0018】製造する銀粉末の所望の平均粒径に応じて、アンミン銀錯体水溶液及び還元剤水溶液の温度をそれぞれ室温より低い所定の温度、好ましくは25℃以下、一層好ましくは5～24℃の範囲内の所定の温度に調整する。この場合、両水溶液の温度を同じにすることが好ましい。

【0019】上記のように温度調整したアンミン銀錯体水溶液と還元剤水溶液とを攪拌羽根を備えた反応槽中で混合する。アンミン銀錯体水溶液と還元剤水溶液との混合量比は、混合後の合計溶媒量1リットル当たり銀10～40g、ヒドロキノン7～15g、亜硫酸のアルカリ金属塩45g以下、ゼラチン4g以下の濃度となるように、アンミン銀錯体水溶液中の銀濃度、還元剤水溶液中のヒドロキノンの濃度、亜硫酸のアルカリ金属塩の濃度、ゼラチンの濃度に応じて適切に選定すれば良い。このような混合量比を維持することができれば、本発明の製造方法はバッチ式でも連続式でも実施可能である。

【0020】バッチ式で実施する際の混合方法としては、反応槽中にアンミン銀錯体水溶液を入れておき、こ

れに還元剤水溶液を添加して攪拌しても、或いは反応槽中に還元剤水溶液を入れておき、これにアンミン銀錯体水溶液を添加して攪拌しても良い。いずれの添加順序を採用する場合でも、添加時間は短時間、好ましくは20秒間以内、一層好ましくは数秒から十数秒程度の短時間とする。このように短時間で混合を完了させる理由は、混合を比較的長時間にわたって実施すると、両液が十分に混合拡散して反応系が最終的に所定の均一な濃度に達する前に還元反応が部分的に完了してしまうことによりバッチ内の生成銀粒子が不均一になり、ひいては生成する銀粉末の粒度分布及び粒子形状、その他の粉体物性が劣化することになるので、このことを防止するためである。

【0021】連続式で実施する場合には、例えば、連続的に流動している還元剤水溶液中にアンミン銀錯体水溶液を添加して瞬時に混合させることが好ましい。上記のようにしてバッチ式又は連続式で混合した後、攪拌して還元反応を起こさせ、銀粒子を還元析出させる。反応が完了した後に、生成した銀粒子を反応後のスラリーから沈降、濾過、遠心分離等により分離する。さらに水洗等により粒子表面に付着した反応液の残留成分を除去し、その後に乾燥機等で十分に乾燥させる。

【0022】なお、球状銀粉末の製造方法としては例えば特開平8-134513号公報に記載の製造方法があるが、その製造方法においては室温以上に加温しないとSEM径で5 μ m以下に粒径制御することができず、チップ部品用途、PDP用途で一般的に要求されるSEM径で1～2 μ m程度の粒径の銀粉末を作るためには50℃以上の高温で反応させる必要があり、その場合にはアンモニア蒸気の揮発が激しく、爆発的な反応により突沸の危険性もあるため、作業者の安全確保にも問題がある。

【0023】

【実施例】以下に、本発明を実施例及び比較例に基づいて具体的に説明する。

実施例1

反応容器中でイオン交換水700ミリリットルに硝酸銀340gを添加し、完全に溶解させた後25%アンモニア水700ミリリットルを添加し、攪拌してアンミン銀錯体水溶液を調製し、23℃に温調した。別個の反応容器中でイオン交換水12.6リットルにヒドロキノン111g及び無水亜硫酸カリウム50gを溶解させて還元剤水溶液を調製し、23℃に温調した後、この還元剤水溶液に、同じく23℃に温調した上記のアンミン銀錯体水溶液を約3秒間で添加し、約3分間攪拌することにより銀粒子の還元析出を完了させた。その後、銀粒子を濾過により回収し、水洗し、乾燥した。

【0024】得られた銀粉末の物性値を測定したところ、TD=4.44g/cc、BET=0.83m²/g、D₁₀=1.06 μ m、D₅₀=1.81 μ m、D₉₀=

3.39 μm であり、粒子表面は平滑であり、形状は球状であった。また、これらの値から計算した値は、 $4.5 - (\text{BET} \times 0.5) = 4.085$ 、 $(D_{90} - D_{10}) / D_{50} = 1.29$ であった。この粉末を用いて導電ペーストを試作したところ、導電ペースト調製時の分散は容易であった。また、この導電ペーストを用いて薄層の塗膜を形成したところ、平滑な塗膜が得られた。

【0025】実施例2

反応容器中でイオン交換水700ミリリットルに硝酸銀340gを添加し、完全に溶解させた後25%アンモニア水700ミリリットルを添加し、攪拌してアンミン銀錯体水溶液を調製し、23℃に温調した。別個の反応容器中でイオン交換水12.6リットルにヒドロキノン120g及び無水亜硫酸カリウム50gを溶解させて還元剤水溶液を調製し、23℃に温調した後、この還元剤水溶液に、同じく23℃に温調した上記のアンミン銀錯体水溶液を約3秒間で添加し、約3分間攪拌することにより銀粒子の還元析出を完了させた。その後、銀粒子を濾過により回収し、水洗し、乾燥した。

【0026】得られた銀粉末の物性値を測定したところ、 $\text{TD} = 4.44 \text{ g/cc}$ 、 $\text{BET} = 1.53 \text{ m}^2/\text{g}$ 、 $D_{10} = 1.02 \mu\text{m}$ 、 $D_{50} = 1.70 \mu\text{m}$ 、 $D_{90} = 2.90 \mu\text{m}$ であり、粒子表面は平滑であり、形状は球状であった。また、これらの値から計算した値は、 $4.5 - (\text{BET} \times 0.5) = 3.735$ 、 $(D_{90} - D_{10}) / D_{50} = 1.11$ であった。この粉末を用いて導電ペーストを試作したところ、導電ペースト調製時の分散は容易であった。また、この導電ペーストを用いて薄層の塗膜を形成したところ、平滑な塗膜が得られた。

【0027】実施例3

反応容器中でイオン交換水360ミリリットルに硝酸銀300gを添加し、完全に溶解させた後25%アンモニア水300ミリリットルを添加し、攪拌してアンミン銀錯体水溶液を調製し、17℃に温調した。別個の反応容器中でイオン交換水7リットルにヒドロキノン99g、無水亜硫酸カリウム143g及びゼラチン18gを溶解させて還元剤水溶液を調製し、17℃に温調した後、この還元剤水溶液に、同じく17℃に温調した上記のアンミン銀錯体水溶液を約3秒間で添加し、約3分間攪拌することにより銀粒子の還元析出を完了させた。その後、銀粒子を濾過により回収し、水洗し、乾燥した。

【0028】得られた銀粉末の物性値を測定したところ、 $\text{TD} = 4.17 \text{ g/cc}$ 、 $\text{BET} = 0.87 \text{ m}^2/\text{g}$ 、 $D_{10} = 1.64 \mu\text{m}$ 、 $D_{50} = 2.62 \mu\text{m}$ 、 $D_{90} = 4.41 \mu\text{m}$ であり、粒子表面は平滑であり、形状は球状であった。また、これらの値から計算した値は、 $4.5 - (\text{BET} \times 0.5) = 4.065$ 、 $(D_{90} - D_{10}) / D_{50} = 1.06$ であった。この粉末を用いて導電ペーストを試作したところ、導電ペースト調製時の分散は容易であった。また、この導電ペーストを用いて薄層の塗

膜を形成したところ、平滑な塗膜が得られた。

【0029】実施例4

反応容器中でイオン交換水360ミリリットルに硝酸銀300gを添加し、完全に溶解させた後25%アンモニア水300ミリリットルを添加し、攪拌してアンミン銀錯体水溶液を調製し、17℃に温調した。別個の反応容器中でイオン交換水7リットルにヒドロキノン102g、無水亜硫酸カリウム153g及びゼラチン16gを溶解させて還元剤水溶液を調製し、17℃に温調した後、この還元剤水溶液に、同じく17℃に温調した上記のアンミン銀錯体水溶液を約3秒間で添加し、約3分間攪拌することにより銀粒子の還元析出を完了させた。その後、銀粒子を濾過により回収し、水洗し、乾燥した。

【0030】得られた銀粉末の物性値を測定したところ、 $\text{TD} = 4.35 \text{ g/cc}$ 、 $\text{BET} = 0.44 \text{ m}^2/\text{g}$ 、 $D_{10} = 1.66 \mu\text{m}$ 、 $D_{50} = 2.91 \mu\text{m}$ 、 $D_{90} = 5.39 \mu\text{m}$ であり、粒子表面は平滑であり、形状は球状であった。また、これらの値から計算した値は、 $4.5 - (\text{BET} \times 0.5) = 4.28$ 、 $(D_{90} - D_{10}) / D_{50} = 1.28$ であった。この粉末を用いて導電ペーストを試作したところ、導電ペースト調製時の分散は容易であった。また、この導電ペーストを用いて薄層の塗膜を形成したところ、平滑な塗膜が得られた。

【0031】実施例5

反応容器中でイオン交換水480ミリリットルに硝酸銀400gを添加し、完全に溶解させた後25%アンモニア水400ミリリットルを添加し、攪拌してアンミン銀錯体水溶液を調製し、5℃に温調した。別個の反応容器中でイオン交換水7.5リットルにヒドロキノン96g、無水亜硫酸カリウム336g及びゼラチン24gを溶解させて還元剤水溶液を調製し、5℃に温調した後、この還元剤水溶液に、同じく5℃に温調した上記のアンミン銀錯体水溶液を約3秒間で添加し、約3分間攪拌することにより銀粒子の還元析出を完了させた。その後、銀粒子を濾過により回収し、水洗し、乾燥した。

【0032】得られた銀粉末の物性値を測定したところ、 $\text{TD} = 4.44 \text{ g/cc}$ 、 $\text{BET} = 0.33 \text{ m}^2/\text{g}$ 、 $D_{10} = 3.35 \mu\text{m}$ 、 $D_{50} = 5.05 \mu\text{m}$ 、 $D_{90} = 8.20 \mu\text{m}$ であり、粒子表面は平滑であり、形状は球状であった。また、これらの値から計算した値は、 $4.5 - (\text{BET} \times 0.5) = 4.335$ 、 $(D_{90} - D_{10}) / D_{50} = 0.96$ であった。この粉末を用いて導電ペーストを試作したところ、導電ペースト調製時の分散は容易であった。また、この導電ペーストを用いて薄層の塗膜を形成したところ、平滑な塗膜が得られた。

【0033】実施例6

反応容器中でイオン交換水480ミリリットルに硝酸銀400gを添加し、完全に溶解させた後25%アンモニア水400ミリリットルを添加し、攪拌してアンミン銀錯体水溶液を調製し、5℃に温調した。別個の反応容器

中でイオン交換水7.5リットルにヒドロキノン99g、無水亜硫酸カリウム320g及びゼラチン22gを溶解させて還元剤水溶液を調製し、5℃に温調した後、この還元剤水溶液に、同じく5℃に温調した上記のアンミン銀錯体水溶液を約3秒間で添加し、約3分間攪拌することにより銀粒子の還元析出を完了させた。その後、銀粒子を濾過により回収し、水洗し、乾燥した。

【0034】得られた銀粉末の物性値を測定したところ、 $TD=4.44\text{ g/cc}$ 、 $BET=0.30\text{ m}^2/\text{g}$ 、 $D_{10}=2.93\text{ }\mu\text{m}$ 、 $D_{50}=4.16\text{ }\mu\text{m}$ 、 $D_{90}=6.27\text{ }\mu\text{m}$ であり、粒子表面は平滑であり、形状は球状であった。また、これらの値から計算した値は、 $4.5-(BET\times 0.5)=4.35$ 、 $(D_{90}-D_{10})/D_{50}=0.80$ であった。この粉末を用いて導電ペーストを試作したところ、導電ペースト調製時の分散は容易であった。また、この導電ペーストを用いて薄層の塗膜を形成したところ、平滑な塗膜が得られた。

【0035】比較例1

反応容器中でイオン交換水360ミリリットルに硝酸銀306gを添加し、完全に溶解させた後25%アンモニア水300ミリリットルを添加し、攪拌してアンミン銀錯体水溶液を調製し、17℃に温調した。別個の反応容器中でイオン交換水7リットルにヒドロキノン99g及び無水亜硫酸カリウム143gを溶解させて還元剤水溶液を調製し、17℃に温調した後、この還元剤水溶液に、同じく17℃に温調した上記のアンミン銀錯体水溶液を約3秒間で添加し、約3分間攪拌することにより銀粒子の還元析出を完了させた。その後、銀粒子を濾過により回収し、水洗し、乾燥した。

【0036】得られた銀粉末の物性値を測定したところ、 $TD=4.17\text{ g/cc}$ 、 $BET=0.39\text{ m}^2/\text{g}$ 、 $D_{10}=1.69\text{ }\mu\text{m}$ 、 $D_{50}=2.60\text{ }\mu\text{m}$ 、 $D_{90}=4.28\text{ }\mu\text{m}$ であり、形状は球状に近かったが、粒子表面には多少凹凸があった。また、これらの値から計算した値は、 $4.5-(BET\times 0.5)=4.305$ 、 $(D_{90}-D_{10})/D_{50}=1.00$ であった。この粉末を用いて導電ペーストを試作したところ、導電ペースト調製時の分散が多少困難であった。また、この導電ペーストを用いて薄層の塗膜を形成したところ、塗膜にはやや凹凸があった。

【0037】比較例2

反応容器中でイオン交換水360ミリリットルに硝酸銀306gを添加し、完全に溶解させた後25%アンモニア水300ミリリットルを添加し、攪拌してアンミン銀錯体水溶液を調製し、17℃に温調した。別個の反応容器中でイオン交換水7リットルにヒドロキノン99g及び無水亜硫酸アンモニウム128gを溶解させて還元剤水溶液を調製し、17℃に温調した後、この還元剤水溶液に、同じく17℃に温調した上記のアンミン銀錯体水溶液を約3秒間で添加し、約3分間攪拌することにより

銀粒子の還元析出を完了させた。その後、銀粒子を濾過により回収し、水洗し、乾燥した。

【0038】得られた銀粉末の物性値を測定したところ、 $TD=4.17\text{ g/cc}$ 、 $BET=0.38\text{ m}^2/\text{g}$ 、 $D_{10}=2.09\text{ }\mu\text{m}$ 、 $D_{50}=3.21\text{ }\mu\text{m}$ 、 $D_{90}=5.26\text{ }\mu\text{m}$ であり、粒子表面は凹凸が激しかった。また、これらの値から計算した値は、 $4.5-(BET\times 0.5)=4.31$ 、 $(D_{90}-D_{10})/D_{50}=0.99$ であった。この粉末を用いて導電ペーストを試作したところ、導電ペースト調製時の分散が困難であった。また、この導電ペーストを用いて薄層の塗膜を形成したが、平滑な塗膜は得られなかった。

【0039】比較例3

反応容器中でイオン交換水500ミリリットルに硝酸銀340gを添加し、完全に溶解させた後25%アンモニア水464ミリリットルを添加し、攪拌してアンミン銀錯体水溶液を調製し、17℃に温調した。別個の反応容器中でイオン交換水7リットルにヒドロキノン70g及び無水亜硫酸アンモニウム500gを溶解させて還元剤水溶液を調製し、17℃に温調した後、この還元剤水溶液に、同じく17℃に温調した上記のアンミン銀錯体水溶液を約3秒間で添加し、約3分間攪拌することにより銀粒子の還元析出を完了させた。その後、銀粒子を濾過により回収し、水洗し、乾燥した。

【0040】得られた銀粉末の物性値を測定したところ、 $TD=1.31\text{ g/cc}$ 、 $BET=0.42\text{ m}^2/\text{g}$ 、 $D_{10}=3.35\text{ }\mu\text{m}$ 、 $D_{50}=7.12\text{ }\mu\text{m}$ 、 $D_{90}=18.87\text{ }\mu\text{m}$ であり、粒子表面にはやや凹凸が目立った。また、これらの値から計算した値は、 $4.5-(BET\times 0.5)=4.29$ 、 $(D_{90}-D_{10})/D_{50}=2.18$ であった。この粉末を用いて導電ペーストを試作したところ、導電ペースト調製時の分散が困難であった。また、この導電ペーストを用いて薄層の塗膜を形成したが、平滑な塗膜は得られなかった。

【0041】比較例4

反応容器中でイオン交換水500ミリリットルに硝酸銀340gを添加し、完全に溶解させた後25%アンモニア水464ミリリットルを添加し、攪拌してアンミン銀錯体水溶液を調製し、17℃に温調した。別個の反応容器中でイオン交換水7リットルにヒドロキノン70g、無水亜硫酸アンモニウム500g及びゼラチン24gを溶解させて還元剤水溶液を調製し、17℃に温調した後、この還元剤水溶液に、同じく17℃に温調した上記のアンミン銀錯体水溶液を約3秒間で添加し、約3分間攪拌することにより銀粒子の還元析出を完了させた。その後、銀粒子を濾過により回収し、水洗し、乾燥した。

【0042】得られた銀粉末の物性値を測定したところ、 $TD=2.88\text{ g/cc}$ 、 $BET=1.31\text{ m}^2/\text{g}$ 、 $D_{10}=1.33\text{ }\mu\text{m}$ 、 $D_{50}=2.46\text{ }\mu\text{m}$ 、 $D_{90}=4.21\text{ }\mu\text{m}$ であり、粒子表面は凹凸が激しかった。ま

た、これらの値から計算した値は、 $4.5 - (BET \times 0.5) = 3.845$ 、 $(D_{90} - D_{10}) / D_{50} = 1.17$ であった。この粉末を用いて導電ペーストを試作したところ、導電ペースト調製時の分散が困難であった。また、この導電ペーストを用いて薄層の塗膜を形成したが、平滑な塗膜は得られなかった。

【0043】比較例5

反応容器中でイオン交換水500ミリリットルに硝酸銀340gを添加し、完全に溶解させた後25%アンモニア水464ミリリットルを添加し、攪拌してアンミン銀錯体水溶液を調製し、17℃に温調した。別個の反応容器中でイオン交換水7リットルにヒドロキノン70g、無水亜硫酸アンモニウム559g及びゼラチン24gを溶解させて還元剤水溶液を調製し、17℃に温調した後、この還元剤水溶液に、同じく17℃に温調した上記のアンミン銀錯体水溶液を約3秒間で添加し、約3分間攪拌することにより銀粒子の還元析出を完了させた。その後、銀粒子を濾過により回収し、水洗し、乾燥した。

【0044】得られた銀粉末の物性値を測定したところ、 $TD = 3.85 \text{ g/cc}$ 、 $BET = 0.72 \text{ m}^2 /$

g 、 $D_{10} = 1.15 \mu\text{m}$ 、 $D_{50} = 2.06 \mu\text{m}$ 、 $D_{90} = 3.69 \mu\text{m}$ であり、粒子表面はややざらついていた。また、これらの値から計算した値は、 $4.5 - (BET \times 0.5) = 4.14$ 、 $(D_{90} - D_{10}) / D_{50} = 1.23$ であった。この粉末を用いて導電ペーストを試作したところ、導電ペースト調製時の分散が困難であった。また、この導電ペーストを用いて薄層の塗膜を形成したが、平滑な塗膜は得られなかった。

【0045】

10 【発明の効果】本発明の高分散性球状銀粉末は、チップ部品、PDP等の電極や回路、特に微細な配線又は薄層で平滑な塗膜等を、大幅のファイン化、高密度、高精度、高信頼性で形成することのできる導電ペーストの製造に最適なものであり、特に、本発明の銀粉末は良好な光透過性を有するので、感光性樹脂ペーストの調製に用いると、感光時の光透過性が従来の銀粉末を用いた感光性樹脂ペーストに比べて格段に向上し、大幅なファイン化、より微細で精度の高い配線パターン形成の実現等によりチップ部品の小型高機能化、PDPの画質、信頼性
20 アップに貢献することができる。